

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/64767 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/10. 18/75, 18/79, 18/78, D06N 3/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01654

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Februar 2001 (15.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 09 407.4 28. Februar 2000 (28.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAIER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GROTH, Stefan** [DE/DE]; Heymannstrasse 34, 51373 Leverkusen (DE). **SCHÜTZE, Detlef-Ingo** [DE/DE]; Roggendorfstrasse 51, 51061 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAIER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasische Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**WO 01/64767 A1**

(54) Title: POLYURETHANE COATINGS, BASED ON POLYISOCYANATES CONTAINING URETDIONE AND/OR OXADIAZIN-TRIONE GROUPS

(54) Bezeichnung: POLYURETHAN-BESCHICHTUNGEN AUF BASIS URETDION- UND/ODER OXADIAZIN-TRION-GRUPPEN ENTHALTENDER POLYISOCYANATE

(57) Abstract: The invention relates to polyurethane coatings which, following the casting or spread coating process, are applied to flexible substrates such as fabric or leather, using reactive masses.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyurethan-Beschichtungen, die nach dem Gieß- oder Rakelverfahren auf flexible Substrate wie Textil oder Leder mittels reaktionsfähiger Massen aufgebracht werden.

POLYURETHAN-BESCHICHTUNGEN AUF BASIS URETDION- UND/ODER OXADIAZINTRION-GRUPPEN  
ENTHALTENDER POLYISOCYANATE

Die Erfindung betrifft Polyurethan-Beschichtungen, die z.B. nach dem Gieß- oder  
Rakelverfahren auf flexiblen Substraten wie Textil oder Leder mittels reaktionsfähiger  
5 Massen (Reaktivbindemittel) auf Basis von Isocyanat-haltigen Verbindungen und  
Polyolen hergestellt werden können.

10 Lösungsmittelfreie bzw. -arme reaktionsfähige Massen auf Basis von NCO-  
Prepolymeren zur Herstellung von Polyurethanbeschichtungen auf flexiblen Substraten  
sind bekannt. Beispielsweise wird in der EP-A 0 490 158 ein Verfahren zur Herstellung  
von Polyurethan-Beschichtungen beschrieben, das durch eine hohe Reaktivität gekenn-  
zeichnet ist. Ein solches Verfahren ist aufgrund seiner hohen Reaktivität nur für Sprüh-  
Anwendungen geeignet und kann wegen seiner sehr geringen Topfzeit nicht im Gieß-  
oder Rakelverfahren eingesetzt werden. Dagegen eignen sich Systeme auf Basis von  
15 blockierten Polyisocyanaten für solche Beschichtungsverfahren, wie z.B. die Kombi-  
nation aus blockierten NCO-Prepolymeren und cycloaliphatischen Diaminen. Hierbei  
wird ein Ketoim-blockiertes NCO-Prepolymerisat auf Basis von aromatischen  
Polyisocyanaten mit einem Diamin als Kettenverlängerer gemischt und anschließend  
durch eine Hitzebehandlung unter Abspaltung des Ketoimis und gegebenenfalls  
20 Verdampfen des Lösungsmittels ausgehärtet. Reaktionsfähige Massen dieser Art für  
die Beschichtung flexibler Substrate werden z.B. in der DE-A 2 902 090 beschrieben.  
Bei der Härtung der beschriebenen Systeme erfolgt also eine Abspaltung des Ketoimis,  
die selbst dann eine Abluftbehandlung notwendig macht, wenn die Systeme keine Lö-  
sungsmittel enthalten.

25

Dagegen werden in der EP-A 0 825 209 abspalterfreie Reaktivbindemittel beschrieben,  
die sich aufgrund ihrer günstigen Reaktionskinetik und der sehr guten mechanischen  
Film-Eigenschaften hervorragend zur Beschichtung von Textilien und anderen  
flächigen Substraten eignen. Nachteilig ist dabei, dass die Herstellung von  
30 monomerenarmen Reaktivbindemitteln einen erhöhten technischen Aufwand (Mono-  
merenabtrennung durch Dünnschichtdestillation) erfordert.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyurethanbeschichtungen zur Verfügung zu stellen, die aus monomerenenm Reaktivbindemitteln erhältlich sind, welche ohne Monomerenabtrennung herstellbar sind.

5

Überraschenderweise können durch die Kombination von bestimmter Uretdion- oder Oxadiazintrongruppen enthaltender Polyisocyanate-Prepolymere und bestimmter Diol-Kettenverlängerer Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden, die die Anforderungen für die Beschichtungen von flexiblen Substraten wie 10 beispielsweise Textil erfüllen und daher diese Aufgabe lösen.

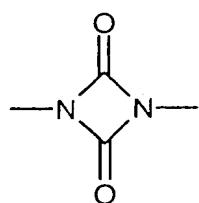
Gegenstand der Erfindung sind daher Polyurethanbeschichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie durch Umsetzung aliphatischer isocyanathaltige Prepolymere A) mit einer Polyolkomponente B) erhältlich sind, wobei

15

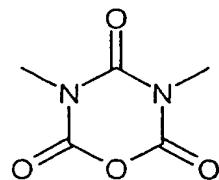
die Prepolymere A)

20

bezogen auf den Festkörper 1 bis 8 Gew.-% NCO enthalten, einen Gehalt an freiem monomeren Diisocyanat von weniger als 2 % aufweisen und einen Gehalt von 0,1 bis 1,5 mol aliphatisch gebundener Uretdion- (I) und/oder Oxadiazintrongruppen (II) pro 1000 g Prepolymer enthalten



I



II

25

und die Polyolkomponente B)

aus mindestens 50 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, aus Verbindungen der Formel



5

worin

Y      Methylen, Ethylen, -C≡C-, Cyclohexylen,-1,4, -1,3, -1,2, Phenylen-1,4, -1,3, -1,2 und

10

X      Methylen, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (wobei der Sauerstoff an das Y gebunden ist), Cyclohexylen-1,4, -1,3, -1,2

besteht und

15

wobei das Äquivalentverhältnis der freien NCO-Gruppen aus A zu den NCO-reaktiven Gruppen von B 0,90 bis 1,50 beträgt, gegebenenfalls unter Mitverwendung üblicher Hilfsstoffe und Additive, deren Verwendung zur Beschichtung von flexiblen Substraten wie Textil oder Leder sowie Verfahren zur Beschichtung dieser Substrate, z.B. durch Gießen oder Rakeln und anschließende Hitzebehandlung sowie die beschichteten Substrate selbst.

Im Nachfolgenden werden unter "mittleren Molekulargewichten" jeweils als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewichte verstanden.

25

Bevorzugte NCO-Prepolymere A) besitzen mittlere Molekulargewichte von 1200 bis 10 000, vorzugsweise von 1500 bis 8 000. Der freie NCO-Gehalt liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 5,0 %. Der Gehalt an monomerem Diisocyanat (Diisocyanate, die keine weiteren Heteroatome aufweisen) liegt vorzugsweise unter 0,5 %. Bevorzugte NCO-Prepolymere A) weisen eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,0, bevorzugt 2,1 bis 2,8 auf.

Die NCO-Polymeren A) können durch Umsetzung von Uretdion- und/oder Oxadiazintron-Gruppen enthaltenden organischen Polyisocyanaten a) und gegebenenfalls weiteren Polyisocyanaten b) mit gegenüber NCO reaktiven Verbindungen c) hergestellt werden.

5

Bei den technisch verfügbaren aliphatischen Uretdion-Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten a) handelt es sich üblicherweise um Gemische, die sowohl Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Allophanat oder Biuretstrukturen enthalten können. Ein Beispiel für ein solches Produkt ist Desmodur® N 3400 (Bayer AG, DE), ein Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat, das neben Uretdiongruppen vor allem Isocyanuratgruppen enthält und somit eine mittlere NCO-Funktionalität von ca. 2,5 aufweist. Vorzugsweise werden Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate auf Basis Hexamethylendiisocyanat eingesetzt.

10

15 Oxadiazintron-Gruppen enthaltende Polyisocyanate sind beispielsweise in der DE-A 1 670 666 und EP-A 0 081 712 beschrieben. Bevorzugt ist 3,5-Bis-[6-isocyanato-hexyl]-1,3,5-oxadiazin-2,4,6-trion, das durch Addition von einem Mol Kohlendioxid und 2 Mol Hexamethylendiisocyanat gebildet wird und gemäß DE-A 1 670 666 hergestellt werden kann.

20

Vorzugsweise werden Uretdion-Gruppen enthaltende Polyisocyanate und Oxadiazintron-Gruppen enthaltende Polyisocyanate in Mischung eingesetzt, wobei das Molverhältnis Oxadiazintron-Gruppen zu Uretdion-Gruppen vorzugsweise 1,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 4,0 beträgt.

25

Als weitere organische Polyisocyanate b) kommen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyisocyanate in Betracht. Geeignete Polyisocyanate b) sind beispielsweise Verbindungen der Formel  $Q(NCO)_n$  mit einem mittleren Molekulargewicht unter 800, worin n eine Zahl von 2 bis 4 und Q einen aliphatischen  $C_4-C_{12}$ -Kohlenwasserstoffrest oder einen cycloaliphatischen  $C_6-C_{15}$ -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, beispielsweise Diisocyanate aus der Reihe 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 3-Iso-

30

cyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat = IPDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methyl-pentamethylene-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (THDI), Dodecamethylene-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-1-isocyanatocyclohexan (IMCI), 1,3-Diisooctylcyanato-4-methyl-cyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methyl-cyclohexan und  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-xylylen-diisocyanat (TMXDI) sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Des weiteren können Polyisocyanate, wie sie z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, Seiten 61 bis 70 und in Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 bis 136 beschrieben sind, mitverwendet werden. Auch aromatische Polyisocyanate wie 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat, deren technische Gemische, oder 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanate können mitverwendet werden, sind aber weniger bevorzugt. Besonders bevorzugt ist jedoch die Verwendung von aliphatischen Diisocyanaten und ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat = IPDI).

Bevorzugte NCO-reaktive Verbindungen c) sind vor allem Polyole. Als Polyole können höhermolekulare und in untergeordneter Menge auch niedermolekulare Hydroxylverbindungen eingesetzt werden.

Höhermolekulare Hydroxylverbindungen umfassen die in der Polyurethan-Chemie üblichen Hydroxypolyester, Hydroxypolyether, Hydroxypolythioether, Hydroxypolycetale, Hydroxypolycarbonate, Dimerfettalkohole und/oder Esteramide, jeweils mit mittleren Molekulargewichten von 400 bis 8 000, bevorzugt solche mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 6 500. Es werden vorzugsweise nur Diole eingesetzt, da die Verzweigung üblicherweise über die Polyisocyanatkomponente a) oder b) eingebracht wird.

Als niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen können in der Polyurethan-Chemie übliche Polyole, mit Molekulargewichten von 62 bis 399, wie Ethylenglykol, Trichlorylenglykol, Tetraethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4- und -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]decan oder 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6-Butantriol-1,2,4, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid und 4,3,6-Dianhydrohexite verwendet werden.

Als Polycetherpolyole geeignet sind die in Polyurethan-Chemie üblichen Polyether, wie z.B. die unter Verwendung von zwei- bis sechswertigen Startermolekülen wie Wasser oder den oben genannten Polyolen oder 1- bis 4-NH-Bindungen aufwicisenden Aminen hergestellten Additions- bzw. Mischadditionsverbindungen des Tetrahydrofuran, Styroloxids, Ethylenoxids, Propylenoxids, der Butylenoxide oder des Epichlorhydrins, insbesondere des Ethylenoxids und/oder des Propylenoxids.

Als Polyceterpolyole geeignet sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrbasischen, vorzugsweise zweibasischen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls z.B. durch Halogenatome substituiert und/oder ungesättigt sein. Beispiele hierfür sind:

Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthal-

säureanhydrid, Maleinsäurcanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, ebenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäurdimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester.

5 Als mehrwertige Alkohole kommen die oben genannten Polyole in Frage.

Die in Frage kommenden Polycarbonatpolyole sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, mit Diolen erhältlich. Als derartige Diole kommen z.B. Ethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, -Butandiol-1,4- und -1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]decan oder 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A und Tetrabrombisphenol A oder Mischungen der genannten Diole in Frage. Vorzugweise erhält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, vorzugsweise Hexandiol-1,6, und/oder Hexandiol-Derivate, vorzugsweise solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, z.B. Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton gemäß DE-A 1 770 245, oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Die Herstellung solcher Derivate ist z.B. aus DE-A 1 570 540 bekannt. Auch die in der DE-A 3 717 060 beschriebenen Polyether-Polycarbonatdiolen können eingesetzt werden.

25 Die Hydroxypolycarbonate sollen im Wesentlichen linear sein. Sie können aber auch gegebenenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Glycerin, Butantriol-1,2,4, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid und 4,3,6-Dianhydrohexitc.

30 Ganz besonders bevorzugt sind im Durchschnitt 2 bis 3 Hydroxylgruppen aufweisende Propylenoxidpolyether, die bis zu maximal 50 Gew.-% eingebaute Polyethylenoxid-

Einheiten enthalten mit mittleren Molekulargewichten zwischen 200 und 9 000, und/oder difunktionelle Tetrahydrofuran-Polyether mit mittleren Molekulargewichten zwischen 200 und 4 000 und/oder Polypropylenoxydopolyether mit einem Gesamt-  
5 Unsättigungsgrad von maximal 0,04 mÄq/g und einem mittleren, aus OH-Gehalt und Funktionalität berechneten Molekulargewicht von 2 000 bis 12 000 eingesetzt.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugt einsetzbaren Polyetherpolyole mit niedrigem Unsättigungsgrad sind prinzipiell bekannt und werden beispielhaft in der DE-A 1 984 817 (PCT/99/07883) und den darin zitierten Veröffentlichungen beschrieben.  
10 Schlüssel zur Herstellung derartiger Polyetherpolyole mit niedrigem Unsättigungsgrad ist die Katalyse mit Metallcyaniden.

Die Herstellung der Komponente A) erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung des Uretdion- und/oder Oxadiazintron-haltigen Polyisocyanats a) mit den genannten Poly-  
15 hydroxylverbindungen c) bei ca. 40 bis 100°C, wobei ein NCO/OH-Verhältnis von 1,5:1 bis 5:1, vorzugsweise 1,7:1 bis 4:1, eingestellt wird.

Falls weitere Polyisocyanate b) eingesetzt werden, können diese, wenn es sich um difunktionelle Typen handelt, zur Verlängerung der Polyhydroxylverbindungen c)  
20 eingesetzt werden. Höherfunktionelle Typen werden vorzugsweise in Mischung mit a) eingesetzt oder nachträglich zugegeben. Die Komponente A) kann zwecks Einstellung der optimalen Verarbeitungsviskosität von 20 000 bis 40 000 mPas bei 20°C mit bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-%, bezogen auf das NCO-Prepolymerisat, an organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Methoxypropylacetat oder Butylacetat  
25 gemischt werden.

Die Komponente B) besteht vorzugsweise zu mehr als 80 Äquivalent-%, besonders bevorzugt zu 100 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, aus Verbindungen der Formel III. Bevorzugte Verbindungen III sind Verbindungen, die sich auch in Prepolymer A unter 50°C nicht lösen. Besonders bevorzugte Verbindungen III umfassen beispielsweise 1,2-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 1-3-Bis(2-

hydroxycloxy)benzol, Bis-1,4-(hydroxymethyl)benzol, trans-1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)ethan, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan, 2-Butin-1,4-diol. Die besonders bevorzugte Verbindung III ist 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol.

5

Die Komponente B) kann als solche zur Herstellung der Reaktivbindemittel direkt mit dem Prepolymer gemischt werden. Es hat sich aber zwecks besserer Dosierbarkeit als günstig erwiesen, die normalerweise festen Verbindungen III in einer flüssigen Komponente anzurühren. Solche Mischungen bestehen dann vorzugsweise aus 20 bis 90, 10 besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% Verbindungen III und 10 bis 80, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% flüssige Komponente sowie 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe wie Dispergiermittel, Antiabsetzmittel, Katalysatoren usw. Die flüssige Komponente kann eines der oben beschriebenen höhermolekularen Polyole und/oder ein nicht mit Isocyanaten reagierender Weichmacher und/oder ein beliebiges Lösungsmittel sein. Beispiele für geeignete Solventien sind die üblichen Lacklösemittel: Ester wie Butylacetat, Etherester wie Methoxypropylacetat, Ketone wie Aceton und 2-Butanon, Aromaten wie Xylool, Toluol oder technische Aromaten- oder Aliphatengemische oder auch dipolare Solventien wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid 15 und Dimethylsulfoxid oder Mischungen verschiedener Lösungsmittel.

20

Als flüssige Komponente sind Lösungsmittel bevorzugt. Besonders bevorzugt sind toxikologisch weniger kritische aliphatische Ester oder Etherester wie beispielsweise Methoxypropylacetat oder Butylacetat.

25

Um eine gute Oberflächenstruktur des Films zu gewährleisten, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dass die feste Verbindung III in feiner Verteilung vorliegt. Die bevorzugte Größenverteilung der Teilchen liegt bei  $d90 = 1$  bis  $80 \mu\text{m}$  und  $d99 = 5$  bis  $120 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $d90 = 3$  bis  $40 \mu\text{m}$  und  $d99 = 5$  bis  $60 \mu\text{m}$ . Die Verbindung III wird 30 dann üblicherweise mit einem Dissolver in die flüssige Komponente eingearbeitet. Es ist aber auch möglich, eine übersättigter Lösung der Verbindung III durch Rekristalli-

sieren in die gewünschte Dispersion zu überführen oder die Verbindung III aus der Schmelze zu dispergieren. Eine Herstellung in den in der Lackindustrie üblichen Perlmühlen ist ebenfalls möglich.

5 Die rheologischen Eigenschaften und das Absetzverhalten kann durch spezielle Additive wie hydrierte Ricinusöle, Polyaminstoffderivate oder spezielle Kieselsäuren günstig beeinflusst werden (siehe J. Beilman, "Lackadditive", Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1998). Als Dispergiermittel sind insbesondere polymere Additive geeignet. Sie bestehen vorzugsweise aus chemisch unterschiedlichen Segmenten, die je nach 10 Struktur entweder mit der Oberfläche der zu dispergierenden Teilchen in Wechselwirkung treten oder aber als solvatisierte Ketten zu deren sterischer Stabilisierung beitragen. Als Beispiele der funktionellen Gruppen, die mit den Pigment- oder Füllstoffteilchen oder aber mit der kristallinen Verbindung III in der erfindungsgemäßen 15 Vernetzerkomponente B in Wechselwirkung treten können, sind Carbonyl-, Amino-, Sulfat- oder Phosphatgruppen zu nennen. Beispiele für Polymersegmente, die zur Stabilisierung der Teilchen beitragen, sind Polyether, Polyester oder Polyacrylate.

Die erfindungsgemäße Einsatzmenge der Katalysatoren, die als Bestandteil der Komponente B oder als Katalysatorlösung in einem beliebigen Lösungsmittel eingesetzt 20 werden kann beträgt 0,001 bis 2, bevorzugt 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A + Komponente B. Ganz besonders geeignet im Sinne der Erfindung sind Dioctylzinn-IV-bis(2-ethylhexylmercaptoacetat), Dibutylzinn-IV-bis(2-ethylhexylmercaptoacetat) und Dimethylzinn-IV-bis(2-ethylhexylmercaptoacetat) sowie latente Katalysatoren aus Zinn- oder Wismutverbindungen und 25 Mercaptoverbindungen, wie sie z.B. in der US-A 4 788 083 beschrieben sind.

Die Vermischung des NCO-Precopolymerisats A mit der Kettenverlängererkomponente B erfolgt im allgemeinen etwa im Verhältnis der Äquivalentgewichte dieser Komponenten, obwohl für einige Anwendungszwecke auch eine Untervernetzung zweckmäßig ist, so dass das Äquivalentverhältnis von NCO zu OH erfindungsgemäß im Allgemeinen 0,90 bis 1,50, bevorzugt 1,0 bis 1,3 beträgt.

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Reaktivmassen können Zusätze wie z.B. Pigmente, UV-Stabilisatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, Füllstoffe oder Treibmittel beigemischt werden.

5

Es können Lackhilfsmittel eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in J. Beilman, "Lackadditive", Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1998 beschrieben sind. Insbesondere sind Verlauf und Dispergiermittel sowie rheologische Additive für die Herstellung der erfundungsgemäßen Massen geeignet. So können beispielsweise Additive auf Siliconbasis zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eingesetzt werden. Zur Verbesserung des Verlaufs eignen sich besonders Additive auf Basis von Polyacrylaten. Die rheologischen Eigenschaften der Massen und das Absetzverhalten füllstoff- und pigmenthaltiger Massen kann durch spezielle Additive wie hydrierte Ricinusöle, Polyharnstoffderivate oder spezielle Kieselsäuren günstig beeinflusst werden.

10

15 Lackadditive, die den erfundungsgemäßen Massen beigesetzt werden können, können in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, eingesetzt werden.

20

Weiterhin können den erfundungsgemäßen Massen flammhemmende Zusätze beigemischt werden. Darunter sind feste oder flüssige Stoffe zu verstehen, deren Zusatz eine Verbesserung des Brandverhaltens des ausgehärteten Polymerfilms bewirkt. Diese Mittel sind z.B. in Journal of Coated Fabrics 1996, Vol. 25, 224 ff beschrieben. Besonders geeignet für die Anwendung in den erfundungsgemäßen Massen sind halogen- und antimonfreie Flammenschutzmittel wie Phosphor- oder Borsäurederivate, Calciumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder Melamin und Melaminderivate. Besonders bevorzugt ist Melamin und seine Derivate wie beispielsweise Melaminborat oder Melaminisocyanurat. Die Flammenschutzmittel können den erfundungsgemäßen Massen zu 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponente A + B, zugegeben werden.

25

30

Die erfindungsgemäßen reaktionsfähigen Massen werden vorzugsweise durch Rakeln (Streicheln) nach dem Direkt- oder Umkehrbeschichtungsverfahren verarbeitet.

Die Aushärtungszeit der erfindungsgemäßen Massen beträgt 2 bis 18, vorzugsweise 6 5 bis 12 Minuten. Die kurze Aushärtungszeit ermöglicht es, mit hoher Geschwindigkeit zu beschichten. Natürlich ist es möglich, durch einen jeweiligen spezifischen chemischen Aufbau des NCO-Polymerisates Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z.B. eine Haft-, Schaum-, Zwischen- oder Deckschicht, zu erzeugen.

10 Die Herstellung z.B. einer Umkehrbeschichtung kann beispielsweise folgendermaßen erfolgen: Man trägt zuerst auf einen geeigneten Zwischenträger, z.B. ein Trennpapier, die Reaktivmasse für den Deckstrich in einer Menge von ca. 30 bis 100 g/m<sup>2</sup> auf, härtet im Trockenkanal aus, bringt auf den trockenen Deckstrich die Reaktivmasse für den Haftstrich ebenfalls in einer Menge von ca. 30 bis 100 g/m<sup>2</sup>, kaschiert das Substrat 15 hinzu, härtet die Beschichtung in einem weiteren Trockenkanal bei ca. 120 bis 190°C, vorzugsweise 140 bis 170°C, aus und zieht das beschichtete Substrat vom Trennträger ab. Selbstverständlich ist es auch möglich, nur den Deck-, Zwischen- oder Haftstrich nach diesem Beschichtungsverfahren zu erzeugen und für den anderen Strich andere Beschichtungssysteme des Standes der Technik einzusetzen.

20 Wie schon erwähnt, können die Reaktivmassen aber auch im Direktstreichverfahren unmittelbar auf das textile Substrat aufgebracht werden. Hierbei ist der abspalterfreie und lösungsmittelarme Charakter der erfindungsgemäßen Reaktivmassen von großem Vorteil bei der Herstellung von dicken Planenbeschichtungen. Mit Auftragsmengen 25 von 100 bis 200 g/m<sup>2</sup> können auf diese Weise ca. 0,4 mm dicke, technische Beschichtungen in nur einem Arbeitsgang erstellt werden.

30 Sollen mit den erfindungsgemäßen Reaktivmassen Schaumischichten hergestellt werden, dann setzt man ihnen Treibmittel sowie zweckmäßigerweise auch Schaumstabilisatoren zu. Geeignete Zusätze werden z.B. in der DE-A 1 794 006 sowie in der US-A 3 262 805 beschrieben.

BeispielePrepolymer A1

5 2000 g (2 Äquiv) Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 (Terathane® 2000, DuPont) wird zunächst bei 100°C mit 111 g (1 Äquiv) Isophorondiisocyanat bis zum Verschwinden der Isocyanatbande im IR-Spektrum umgesetzt. Anschließend werden 671 g Methoxypropylacetat zugesetzt und auf 40°C abgekühlt.

10 Man gibt in einem Guß 193 g (1 Äquiv) Desmodur® N 3400 (Bayer AG, DE) und 380 g (2 Äquiv) 3,5-Bis-[6-isocyanatohexyl]-1,3,5-oxadiazin-2,4,6-trion (hergestellt nach DE-A 1 670 666) zu und erhitzt auf 75°C bis ein NCO-Gehalt von 2,4 % erreicht ist. Das Prepolymer hat einen Festkörpergehalt von 80 % eine Viskosität von 35 000 mPas bei 23°C und ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von 1 750 g.

15

Prepolymer A2

20 2 000 g (2 Äquiv) Desmophen® C200 (lineares Polyestercarbonatdiol mit mittlerem Molgewicht 2 000; Bayer AG, DE) wird zunächst bei 100°C mit 111 g (1 Äquiv) Isophorondiisocyanat und 150 g Methoxypropylacetat bis zum Verschwinden der Isocyanatbande im IR-Spektrum umgesetzt. Anschließend werden weitere 571 g Methoxypropylacetat zugesetzt und auf 40°C abgekühlt. Man gibt in einem Guß 772 g (4 Äquiv) Desmodur® N 3400 (Bayer AG, DE) zu und erhitzt auf 75°C bis ein NCO-Gehalt von 3,1 % erreicht ist. Das Prepolymer hat einen Festkörpergehalt von 80 %

25 und ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von 1 355 g.

Prepolymer A3

30 2 000 g (2 Äquiv) Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 2 000 (Terathane® 2000, DuPont) wird zunächst bei 100°C mit 111 g (1 Äquiv) Isophorondiisocyanat bis zum Verschwinden der Isocyanatbande im IR-Spektrum

umgesetzt. Anschließend werden 683 g Methoxypropylacetat zugesetzt und auf 40°C abgekühlt. Man gibt in einen Guß 579 g (3 Äquiv) Desmodur® N 3400 (Bayer AG, DE) zu und erhitzt auf 75°C bis ein NCO-Gehalt von 2,4 % erreicht ist. Das Prepolymer hat einen Festkörpergehalt von 80 % und ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von 1 750 g.

### Komponente B

40 g 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)benzol mit einer Teilchengrößenverteilung d90 von 15 µm und d99 von 31 µm werden in einem Dissolver bei maximal 30°C in eine Lösung von 0,4 g Dibutylzinnlaurat und 0,4 g Thioglykolsäure-2-ethylhexylester in 60 g Methoxypropylacetat eingetragen. Die erhaltene Dispersion hat einen OH-Gehalt von 6,9 % und somit ein Äquivalentgewicht von 248 g.

### Beispiel 1

100 g des Prepolymerisats A1 werden mit 14,2 g der Komponente B, 1 g des Verlauffmittels Levacast® Fluid SN (Bayer AG, DE) sowie 0,5 g Irganox® 1010 (Ciba Specialties) vermischt. Die Mischung hat eine Anfangsviskosität von etwa 29000 mPas, gemessen bei 23°C. Nach dem Auftrag auf ein Trennpapier in einer Schichtdicke von ca. 100 µm wird die Mischung durch stufenweise Hitzebehandlung (3 Min. 120°C und 3 Min 150°C) ausgehärtet. Man erhält einen elastischen, homogenen Film mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

Modul (100 %)	3,3 MPa
Zugfestigkeit	10,9 MPa
Bruchdehnung	470 %
Essigesterquellung	187 %
Schmelzbereich	222–226°C

Beispiel 2

100 g des Prepolymerisats A2 werden mit 18,3 g der Komponente B, 1 g des Verlaufs-  
mittels Levacast® Fluid SN (Bayer AG, DE) sowie 0,5 g Irganox® 1010 (Ciba  
Specialties) vermischt. Die Mischung hat eine Anfangsviskosität von etwa  
5 40 000 mPas, gemessen bei 23°C. Nach dem Auftrag auf ein Trennpapier in einer  
Schichtdicke von ca. 100 µm wird die Mischung durch stufenweise Hitzebehandlung  
(3 Min. 120°C und 3 Min 150°C) ausgehärtet. Man erhält einen elastischen, homoge-  
nen Film mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

10	Modul (100 %)	4,7 MPa
	Zugfestigkeit	5,8 MPa
	Bruchdehnung	180 %
	Essigesterquellung	140 %
	Schmelzbereich	214°C

15

Beispiel 3

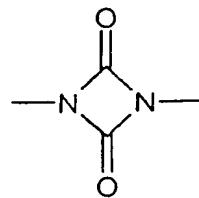
100 g des Prepolymerisats A1 werden mit 14,2 g der Komponente B, 1 g des Verlaufs-  
mittels Levacast® Fluid SN (Bayer AG, DE) sowie 0,5 g Irganox® 1010 (Ciba  
Specialties) vermischt. Die Mischung hat eine Anfangsviskosität von etwa  
20 45 000 mPas, gemessen bei 23°C. Nach dem Auftrag auf ein Trennpapier in einer  
Schichtdicke von ca. 100 µm wird die Mischung durch stufenweise Hitzebehandlung  
(3 Min. 120°C und 3 Min. 150°C) ausgehärtet. Man erhält einen elastischen,  
homogenen Film mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

25	Modul (100 %)	3,3 MPa
	Zugfestigkeit	4,6 MPa
	Bruchdehnung	210 %
	Essigesterquellung	140 %
30	Schmelzbereich	220°C

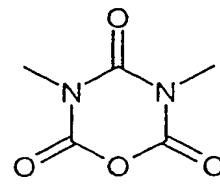
Patentansprüche

1. Polyurethanbeschichtungen erhältlich durch Umsetzung aliphatischer isocyanathaltige Prepolymere A) mit einer Polyolkomponente B), wobei  
 5 die Prepolymere A)

bezogen auf den Festkörper 1-8 Gew.-% NCO enthalten, einen Gehalt an  
 10 freiem monomeren Diisocyanat von weniger als 2 % aufweisen und einen  
 Gehalt von 0,1 bis 1,5 mol aliphatisch angebundener Uretdion- (I) und/oder  
 Oxadiazintrongruppen (II) pro 1000 g Prepolymer enthalten



I



II

15 und die Polyolkomponente B)

aus mindestens 50 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat  
 reaktiven Gruppen, aus Verbindungen der Formel

20 HO-X-Y-X-OH (III)

worin

Y Methylene, Ethylen, -C≡C-, Cyclohexylen,-1,4, -1,3, -1,2, Phenylen-1,4,  
 -1,3, -1,2 und

25

X Methylén, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (wobei der Sauerstoff an das Y gebunden ist),  
Cyclohexylén-1,4, -1,3, -1,2

besteht und

5

wobei das Äquivalentverhältnis der freien NCO-Gruppen aus A zu den NCO-reaktiven Gruppen von B 0,90 bis 1,50 beträgt.

10 2. Polyurethanbeschichtungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente aus mindestens 80 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, aus 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol besteht.

15 3. Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymer A) einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von unter 0,5 Gew.-% aufweist.

20 4. Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf Hexamethylendiisocyanat basierende Uretidion-Gruppen und Oxadiazintrion-Gruppen enthaltende Polyisocyanate eingesetzt werden, wobei das Molverhältnis Oxadiazintrion-Gruppen zu Uretidion-Gruppen 2,0 bis 4,0 beträgt.

25 5. Verwendung der Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 zur Beschichtung von Textil.

30 6. Mit den Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 beschichtetes Textil.

7. Verfahren zur Beschichtung von Textil oder Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Rakeln eine Mischung der Einsatzstoffe zur Herstellung der

Polyurcthanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 auf Textil oder Leder aufbringt und dort abreagieren lässt.

8. Verfahren zur Beschichtung von Textil oder Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Gießen eine Mischung der Einsatzstoffe zur Herstellung der Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 auf Textil oder Leder aufbringt und dort abreagieren lässt.
9. Mit den Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 beschichtetes Leder.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/01654

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/79 C08G18/78 D06N3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 825 209 A (BAYER AG) 25 February 1998 (1998-02-25) cited in the application column 3, line 5 -column 3, line 46 column 8, line 33 -column 8, line 47 claims 1-3,7,11 --- EP 0 789 017 A (BAYER AG) 13 August 1997 (1997-08-13) page 2, line 26 -page 2, line 37 page 4, line 37 -page 4, line 41 claims 1,6,8 --- -/-	1-9
Y		1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2001

Date of mailing of the international search report

19/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/01654

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LAAS H J ET AL: "ZUR SYNTHESE ALIPHATISCHER POLYISOCYANATE-LACKPOLYISOCYANATE MIT BIURET-, ISOCYANURAT- ODER URETDIONSTRUKTUR THE SYNTHESIS OF ALIPHATIC POLYISOCYANATES CONTAINING BIURET, ISOCYANURATE OR URETDIONE BACKBONES FOR USE IN COATINGS" JOURNAL FUR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 336, no. 3, 1994, pages 185-200, XP000441642 ISSN: 1436-9966 page 196 -page 198 -----</p>	1-9
A	<p>US 4 474 934 A (TANAKA MICHIO ET AL) 2 October 1984 (1984-10-02) claims 1,2 -----</p>	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01654

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0825209	A 25-02-1998	DE 19632925	A 19-02-1998		
		CA 2212900	A 16-02-1998		
		JP 10087772	A 07-04-1998		
EP 0789017	A 13-08-1997	DE 19603245	A 31-07-1997		
		CA 2196027	A 31-07-1997		
		JP 9208563	A 12-08-1997		
		US 5750629	A 12-05-1998		
US 4474934	A 02-10-1984	JP 58096658	A 08-06-1983		
		CA 1192699	A 27-08-1985		
		DE 3271689	D 17-07-1986		
		EP 0081713	A 22-06-1983		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01654

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/79 C08G18/78 D06N3/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G D06N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 825 209 A (BAYER AG) 25. Februar 1998 (1998-02-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 5 -Spalte 3, Zeile 46 Spalte 8, Zeile 33 -Spalte 8, Zeile 47 Ansprüche 1-3,7,11 ---	1-9
Y	EP 0 789 017 A (BAYER AG) 13. August 1997 (1997-08-13) Seite 2, Zeile 26 -Seite 2, Zeile 37 Seite 4, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 41 Ansprüche 1,6,8 --- -/-	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

11. Juli 2001

19/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In' nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/01654

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Befl. Anspruch Nr.
A	<p>LAAS H J ET AL: "ZUR SYNTHESE ALIPHATISCHER POLYISOCYANATE-LACKPOLYISOCYANATE MIT BIURET-, ISOCYANURAT- ODER URETDIONSTRUKTUR THE SYNTHESIS OF ALIPHATIC POLYISOCYANATES CONTAINING BIURET, ISOCYANURATE OR URETDIONE BACKBONES FOR USE IN COATINGS" JOURNAL FUR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, Bd. 336, Nr. 3, 1994, Seiten 185-200, XP000441642 ISSN: 1436-9966 Seite 196 -Seite 198</p> <p>---</p>	1-9
A	<p>US 4 474 934 A (TANAKA MICHIO ET AL) 2. Oktober 1984 (1984-10-02) Ansprüche 1,2</p> <p>-----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01654

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 0825209	A 25-02-1998	DE 19632925 A	CA 2212900 A	JP 10087772 A	19-02-1998 16-02-1998 07-04-1998
EP 0789017	A 13-08-1997	DE 19603245 A	CA 2196027 A	JP 9208563 A	31-07-1997 31-07-1997 12-08-1997
US 4474934	A 02-10-1984	JP 58096658 A	CA 1192699 A	DE 3271689 D	08-06-1983 27-08-1985 17-07-1986
		EP 0081713 A			22-06-1983

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**